

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87810431.4

51 Int. Cl.: **C 07 F 17/00**
C 08 F 2/50, G 03 C 1/68

22 Anmeldetag: 27.07.87

30 Priorität: 01.08.86 CH 3100/86

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.02.88 Patentblatt 88/08

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

72 Erfinder: **Klingert, Bernd, Dr.**
Möndenweg 87
D-7854 Inzlingen (DE)

Sitek, Franciszek, Dr.
Grossmattweg 11
CH-4106 Therwil (CH)

Rembold, Manfred, Dr.
Im Aeschfeld 21
CH-4147 Aesch (CH)

54 **Titanocene und deren Verwendung.**

57 Titanocene mit silylierten π -Cyclopentadienylliganden, in denen ein oder zwei carbo- oder heterocyclische aromatische Ringe an das Titan gebunden sind, wobei die aromatischen Ringe in mindestens einer der beiden Orthostellungen zur Metall-Kohlenstoffbindungen mit Fluor, $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{F}_5$, $-\text{CF}_2\text{Cl}$ oder $-\text{CF}_2\text{CH}_3$ substituiert sind, eignen sich als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Substraten. Sie zeichnen sich durch eine hohe Empfindlichkeit, Stabilität gegen Luft und thermische Einwirkung, und hohe Wirksamkeit im Bereich von UV-Licht bis sichtbarem Licht aus. Ferner sind sie gut in den photopolymerisierbaren Zusammensetzungen löslich.

EP 0 256 981 A2

Interference 105,362

Dow Exhibit
1031

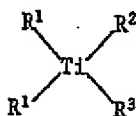
Beschreibung

Titanocene und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Titanocene mit mindestens einem ein Fluoratom oder mindestens einem
 5 ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die diese Titanocene als Photoinitiatoren enthält, ein mit dieser
 Zusammensetzung beschichtetes Substrat und ein Verfahren zur Herstellung photographischer Reliefabbil-
 dungen unter Verwendung dieses beschichteten Substrates.

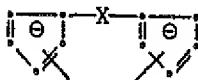
Aus der EP-A-0 122 223 und der EP-A-0 186 626 ist es bekannt, dass Titanocene mit Fluor- oder
 10 Fluoralkylphenylliganden ausgezeichnete Photoinitiatoren sind. Es hat sich gezeigt, dass eine Substitution im
 Cyclopentadienylrest die Lichtempfindlichkeit dieser Titanocene vermindert. Die Lichtempfindlichkeit wird
 ferner durch die geringe Löslichkeit dieser kristallinen Verbindungen in den Komponenten der lichtempfindli-
 chen Zusammensetzungen beeinflusst.

Ein Gegenstand vorliegender Erfindung sind Titanocene der Formel I



(I),

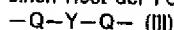
15 worin beide R^1 unabhängig voneinander gegebenenfalls durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, Chlor, Phenyl
 oder Cyclohexyl substituiertes Cyclopentadienyl⁹ oder beide R^1 zusammen einen substituierten Rest der
 Formel II bedeuten,



(II)

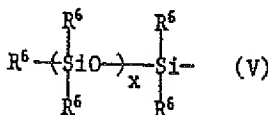
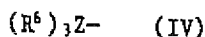
20 worin X $(CH_2)_n$ mit $n = 1, 2$ oder 3 , gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes Alkyliden mit 2 bis 12
 C-Atomen oder Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen bedeutet,

R^2 einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ring
 bedeutet, der in mindestens einer der beiden ortho-Stellungen zur Metallkohlenstoffbindung durch F, CF_3 ,
 C_2F_5 , CF_2Cl oder CF_2CH_3 substituiert ist, und ausserdem durch eine oder mehrere der Gruppen Halogen,
 25 C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_{10} -Alkoxy carbonyl, Amino carbonyl mit bis zu 12 C-Atomen oder durch eine
 primäre, sekundäre oder tertiäre Amino- oder Aminoalkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen oder durch eine
 Ammonium- oder Ammoniumalkylgruppe mit bis zu 30 C-Atomen substituiert sein kann, oder, wenn R^2 einen
 durch F substituierten aromatischen Ring bedeutet, dieser durch mindestens einen gegebenenfalls
 30 veresterten Polyoxyalkylenrest substituiert sein kann, wobei dieser Rest entweder direkt
 oder über eine Brückengruppe an den aromatischen Ring gebunden sein kann, oder R^2 und R^3 zusammen
 einen Rest der Formel III bedeuten,



35 in dem Q einen carbocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in 2-Stellung zur Y-Gruppe an das Titanatom
 gebunden ist und in 3-Stellung durch Fluor substituiert ist, Y Methylen, gegebenenfalls durch Phenyl
 substituiertes C_2 - C_{12} -Alkyliden, C_6 - C_7 -Cycloalkyliden, eine Gruppe $-NR^6$, $-O$, $-S$, $-SO$, $-SO_2$, $-CO$, $-SiR^6_2$
 oder $-SnR^6_2$ bedeutet und R^6 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl bedeutet, und
 die Reste R^4 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl sind, R^3 eine der für R^2
 angegebenen Bedeutungen hat oder C_2 - C_{12} -Alkyl, unsubstituiertes oder im Phenylrest durch Halogen oder
 40 C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenylalkinyl mit 2-5 C-Atomen in Alkinrest oder eine Gruppe $-SiR^6_3$, $-SnR^6_3$, worin
 die R^4 die zuvor angegebene Bedeutung haben, $-N_3$ oder $-CN$ bedeutet, oder R^3 zusätzlich Halogen, $-NCO$
 oder NCS ist, wenn R^2 einen durch $-CF_3$, $-C_2F_5$, CF_2Cl oder CF_3CH_3 substituierten aromatischen Ring
 darstellt,

wobei die Titanocene dadurch gekennzeichnet sind, dass mindestens ein R^1 durch mindestens eine Gruppe
 der Formeln IV oder V



substituiertes Cyclopentadienyl⁹ ist, worin Z für Si oder Ge steht, x 1, 2 oder 3 bedeutet, und jedes R^6
 unabhängig lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Phenyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy oder

C₁-C₁₈-Alkoxyethyl darstellt.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I ein R¹ ein unsubstituiertes Cyclopentadienyl ist und das andere R¹ bis zu 3 Substituenten enthält, oder jedes R¹ ein substituiertes Cyclopentadienyl ist, wobei mindestens ein Substituent der Formel IV oder V entspricht.

Bevorzugte Reste R¹ sind solche Reste, worin R¹ nur Substituenten der Formeln IV oder V enthält.

In Formel V steht x bevorzugt für 1 und Z in Formel IV bevorzugt für Si.

R⁶ ist bevorzugt C₁-C₁₈-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Phenyl. Beispiele für R⁶ sind Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, Pentyl, Hexyl, 1,1,2,2-Tetramethylethyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethyl-octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Chlormethyl, Brommethyl, 2-Chlorethyl, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Butoxy oder Phenyl.

Eine bevorzugte Untergruppe sind solche Titanocene, in denen in Formel IV ein R⁶ C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Phenyl und die anderen beiden R⁶ Methyl sind. Besonders bevorzugt ist die Gruppe der Formel IV eine Trimethylsilylgruppe. Weitere Beispiele für Reste der Formeln IV sind Triethylsilyl, Ethyldimethylsilyl, n- oder i-Propyldimethylsilyl, Tri-n-propylsilyl, n-, i- oder t-Butyldimethylsilyl, Tri-n-butylsilyl, Tri-n-pentylsilyl, n-Pentyl-dimethylsilyl, n-Hexyldimethylsilyl, (1,1,2,2-Tetramethylethyl)dimethylsilyl, n-Octyldimethylsilyl, n-Decyldimethylsilyl, n-Dodecyldimethylsilyl, n-Octadecyldimethylsilyl, sowie entsprechende Germyle. Beispiele für Reste der Formel V sind Trimethylsiloxy-dimethylsilyl, Phenyldimethylsiloxy-dimethylsilyl oder Butyldimethylsiloxy-dimethylsilyl.

Eine andere bevorzugte Untergruppe sind solche Titanocene, bei denen ein R¹ ein durch die Gruppen der Formeln IV oder V substituiertes Cyclopentadienylanion ist und das andere R¹ die gleiche Bedeutung hat, oder ein Cyclopentadienyl- oder Methylcyclopentadienylanion ist.

Die beiden R¹ in Formel I stellen bevorzugt gleiche Reste dar.

Die aromatischen Reste R² und R³ sind bevorzugt je durch 2 Fluoratome in den Orthostellungen substituiert; oder bevorzugt durch eine CF₃-, C₂F₅-, CF₂Cl- oder CF₂CH₃-Gruppe, besonders wenn R³ nicht die gleiche Bedeutung wie R² hat. Die Substitution mit F und CF₃ ist bevorzugt.

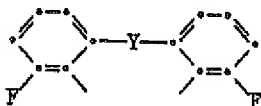
Bei R² in seiner Bedeutung als 6-gliedriger carbocyclischer aromatischer und fluor-substituierter Ring kann es sich um fluoriertes Inden, Indan, Fluoren, Naphthalin und besonders Phenyl handeln. Bevorzugt sind beide Orthostellungen mit Fluor substituiert. Beispiel sind: 4,6-Difluorinden-5-yl, 5,7-Difluorinden-6-yl, 2,4-Difluorfluoren-3-yl, 1,3-Difluornaphth-2-yl und besonders 2,6-Difluorphen-1-yl.

R² als heterocyclischer aromatischer und 5-gliedriger Rest enthält bevorzugt ein Heteroatom und als 6-gliedriger Ring bevorzugt 1 oder 2 Heteroatome. Beispiele für solche mit 2 Fluoratomen substituierte Ringe sind: 2,4-Difluorpyrr-3-yl, 2,4-Difluorfur-3-yl, 2,4-Difluorthiophen-3-yl, 2,4-Difluorpyrid-3-yl, 3,5-Difluorpyrid-4-yl, 4,6-Difluorpyrimid-5-yl.

Beispiele für fluoral-alkyl-substituierte carbocyclisch-aromatische Ringe R² sind: 4-(Trifluormethyl)inden-5-yl, 5,7-Di-(trifluormethyl)inden-6-yl, 2-(Trifluormethyl)fluoren-3-yl, 3-(Trifluormethyl)naphth-2-yl und besonders 2-(Trifluormethyl)phen-1-yl.

Beispiele für fluoral-alkyl-substituierte heterocyclisch-aromatische Ringe sind: 2-(Trifluormethyl)pyrr-3-yl, 2-(Trifluormethyl)fur-3-yl, 2-(Trifluormethyl)thiophen-3-yl, 2-(Trifluormethyl)pyrid-3-yl, 3-(Trifluormethyl)pyrid-4-yl, 4-(Trifluormethyl)pyrimid-5-yl.

R² und R³ zusammen als Rest der Formel III können z.B. sein:



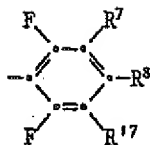
Y in Formel III und obiger Formel ist bevorzugt Methylen, Ethylen, Propylen, -S- oder -O-.

R² kann andere Substituenten tragen, wie Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen, Alkoxy-carbonyl- oder Aminocarbonylgruppen, Aminogruppen oder Aminoalkylgruppen sowie deren Quaternierungsprodukte. Beispiele für solche Substituenten sind Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert-Butyl, n-Nonyl oder n-Dodecyl, Methoxy, Ethoxy oder Butoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, 2-Ethylhexyloxy oder n-Decyloxy, Aminocarbonyl, Butylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl oder Pyrrolidinocarbonyl, -NH₂, -NHC₄H₉, -N(CH₃)₂, -N(CH₃)₃⁺Cl⁻, Morpholino, Piperidino, -CH₂NH₂, -CH₂N(C₂H₅)₂, -CH₂N(C₂H₅)₃⁺Br⁻ oder Pyrrolidinomethyl.

R⁴ enthält als Alkyl bevorzugt 1 bis 6, besonders 1 bis 4 C-Atome und ist besonders Methyl.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ in Formel I gleich sind und einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ring bedeuten, der in einer oder beiden Orthostellungen zur Metallkohlenstoffbindung durch F oder in einer Orthostellung durch CF₃, C₂F₅, CF₂Cl oder CF₂CH₃ substituiert ist und weitere wie zuvor definierte Substituenten enthalten kann. Insbesondere bedeuten R² und R³ 2,6-Difluorphen-1-yl, das 1 bis 3 wie zuvor definierte Substituenten enthalten kann.

Eine bevorzugte Untergruppe ist dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ einen Rest der Formel



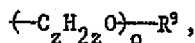
5

bedeuten, worin R^7 , R^{17} und R^8 unabhängig voneinander H, F, Cl oder Br bedeuten, oder R^7 und R^{17} unabhängig voneinander je H, F, Cl oder Br bedeuten, und R^8 eine primäre, sekundäre oder tertiäre Amino- oder Aminoalkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen oder eine quartäre Ammonium- oder Ammoniumalkylgruppe mit bis zu 30 C-Atomen ist, oder R^8 ein gegebenenfalls veresterter oder veretherter Polyoxaalkylenrest ist, der direkt oder über eine Brückengruppe an den Phenylring gebunden ist.

R^2 enthält bevorzugt mindestens einen gegebenenfalls veretherter oder veresterter Polyoxaalkylenrest, der direkt oder über eine Brückengruppe an den Arylrest gebunden ist. Der Polyoxaalkylenrest ist bevorzugt mit C_1 - C_{18} -, besonders C_1 - C_{12} - und insbesondere C_1 - C_6 -Alkyl veretherter oder C_1 - C_{18} -, besonders C_1 - C_{12} - und insbesondere C_1 - C_6 -Acyl verestert. Beispiele für Alkyl sind Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl. Beispiele für Acyl sind Formyl, Acetyl, Propionyl, Trifluoroacetyl, Butyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Octanoyl, Dodecanoyl, Benzoyl. Bevorzugt sind veretherter Polyoxaalkylenreste.

Der Polyoxaalkylenrest enthält bevorzugt 1 bis 20, besonders 1 bis 12 und insbesondere 1 bis 6 Oxaalkyleneinheiten. Das Alkyl im Polyoxaalkylenrest enthält bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 C-Atome und stellt insbesondere Ethylen oder 1,2-Propylen dar. Weitere Beispiele sind 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butylen, Pentylen und Hexylen. Im Polyoxaalkylenrest können auch verschiedene Alkylenreste enthalten sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform entspricht der Polyoxaalkylenrest der Formel

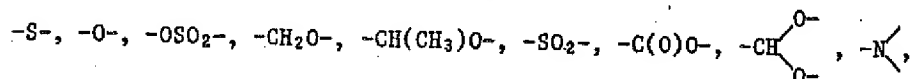


30

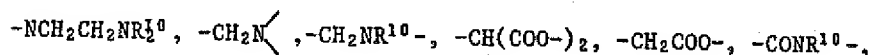
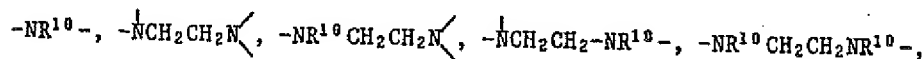
worin z eine Zahl von 2-6, o eine Zahl von 1 bis 20 und R^9 H oder C_1 - C_{18} -Alkyl darstellen.

Wenn der Polyoxaalkylenrest über eine Brückengruppe an den aromatischen Ring gebunden ist, so kann es sich bei den Brückengruppen beispielsweise um eine der folgenden Gruppen handeln:

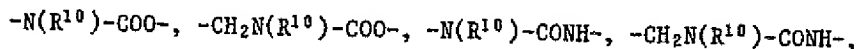
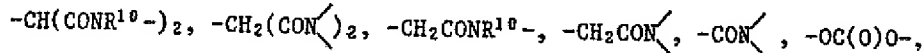
35



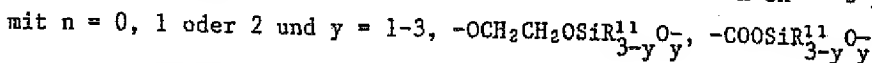
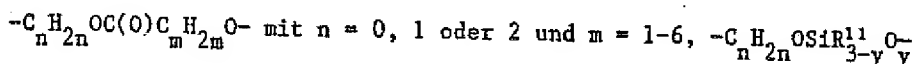
40



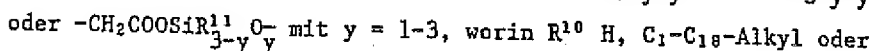
45



50



55



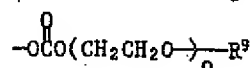
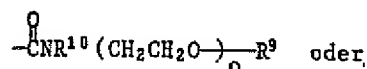
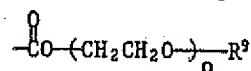
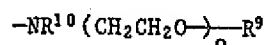
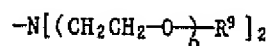
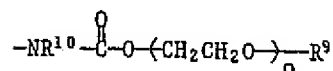
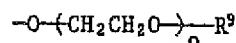
C_1 - C_{18} -Acyl und R^{11} C_1 - C_{12} -Alkyl oder Phenyl sind.

60

In einer bevorzugten Ausführungsform stellen R^9 C_1 - C_{12} -Alkyl, R^{10} H oder C_1 - C_{12} -Alkyl und R^{11} C_1 - C_6 -Alkyl, z eine Zahl von 2 bis 4 und o eine Zahl von 2 bis 6 dar.

In einer besonders bevorzugten Gruppe der erfindungsgemässen Titanocene entspricht der über eine Brückengruppe gebundene Polyoxaalkylenrest den Formeln

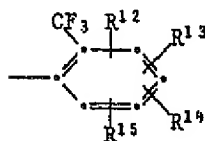
65



worin R^9 C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet, R^{10} H oder C₁-C₆-Alkyl darstellt und o für eine Zahl von 2 bis 6 steht.

R^9 enthält als Alkynyl bevorzugt 2 bis 6 C-Atome. Beispiele sind Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl und Hexinyl. R^9 als Phenylalkynyl ist bevorzugt substituiertes oder unsubstituiertes Phenylethinyl. Beispiele sind (Methylphenyl)-, (Fluorphenyl)- und (Chlorphenyl)alkynyl. R^4 in den $(R^4)_3Si$ - und $(R^4)_3Ge$ -Gruppen enthält bevorzugt 1 bis 4 C-Atome und ist besonders Methyl. Beispiele für solche Gruppen sind zuvor erwähnt worden. Bevorzugt ist Trimethylsilyl und Trimethylgermyl.

Eine bevorzugte Gruppe von Titanocenen der Formel I sind solche, worin R^2 einen Rest der Formel



bedeutet, worin R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, -CF₃, Brom, Chlor oder Fluor bedeuten, und R^2 die Bedeutung von R^2 hat oder für Halogen oder -N₃, -CN, -NCO oder -NCS steht. Bevorzugt sind darunter solche Titanocene, worin R^{12} , R^{13} und R^{14} Wasserstoff sind, R^{15} in Orthostellung zur Metall-Bindung steht und Fluor oder Wasserstoff bedeutet. R^3 steht bei solchen fluoralkylierten Titanocenen besonders für F, Cl, Br, N₃, CN, NCO oder NCS.

Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:

- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis(pentafluorphenyl)-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis(3-brom-tetrafluorphenyl)-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis(4-brom-tetrafluorphenyl)-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis(3,5-dichlor-2,4,6-trifluorphenyl)-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis(4-morpholino-tetrafluorphenyl)-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis(4-[4'-methylpiperazino]-tetrafluorphenyl)-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis(2,4,6-trifluorphenyl)-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis(2,3,6-trifluorphenyl)-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluorphenyl)-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis(2,4,5-trifluorphenyl)-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis(2,3-difluorphenyl)-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis(2,5-difluorphenyl)-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis[2,3,5,6-tetrafluor-4-(1',4'-dioxaoctylphenyl)-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis[2,3,5,6-tetrafluor-4-(1',4',7'-trioxaoctylphenyl)-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(1',4',7',10'-tetraoxadodecyl)-phenyl]-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(1',4',7'-trioxahendecyl)-phenyl]-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-3,4,5,6,3',4',5',6'-octafluordiphenylsulfid-2,2'-diyl-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis(2-trifluormethyl-phenyl)-titan-chlorid oder -bromid oder -fluorid
- Bis(R-cyclopentadienyl)-bis(2-trifluormethyl-phenyl)-titan
- Bis(R-cyclopentadienyl)-(2-trifluormethyl-6-fluorphenyl)-titan-fluorid
- Bis(R-cyclopentadienyl)-2,5-bis(trifluormethyl)phenyl-titan-chlorid

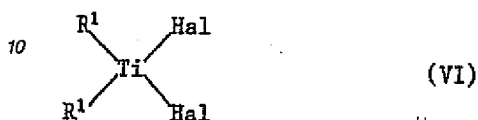
Bis(R-cyclopentadienyl)-2-(trifluormethyl)phenyl-titan-rhodanid oder -isocyanat oder -cyanid

Bis(R-cyclopentadienyl)-(2-trifluormethyl-4-methoxyphenyl)-titan-chlorid

Bis(R-cyclopentadienyl)-bis(2-trifluormethyl-4-tolyl)-titan.

Darin bedeutet R Trimethylsilyl, Trimethylgermyl, Ethyldimethylsilyl, n- oder t-Butyldimethylsilyl, (1,1,2,2-Tetramethylethyl)dimethylsilyl, Hexyldimethylsilyl, Octyldimethylsilyl oder Octadecyldimethylsilyl.

Die Herstellung der Titanocene der Formel I kann nach bekannten oder analogen Verfahren erfolgen, z.B. indem man 1 Mol einer Verbindung der Formel VI



15 worin R¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und Hal für Halogen, besonders Chlor, steht, entweder mit ein Mol LiR² oder LiR³ und danach mit ein Mol LiR³ bzw. LiR² umgesetzt, oder mit 2 Mol LiR² umgesetzt, wobei R² und R³ die vorhin angegebene Bedeutung haben.

Die Verbindungen der Formel VI sind teilweise bekannt oder können nach analogen Verfahren erhalten werden, indem man Natriumcyclopentadienyl mit Verbindungen der Formel (R⁵)₃ZCl oder
20 R⁵(SiOR⁶)ₓSiR⁶₂ Cl umgesetzt, die erhaltenen substituierten Cyclopentadiene erneut mit Natrium reagieren lässt und dann 2 Mol davon mit 1 Mol Ti(Hal)₄ umsetzt. Sind die beiden Reste R¹ verschieden, so geschieht ihre Verknüpfung mit dem Titan analog in 2 Stufen.

R²- bzw. R³-Halogenide, z.B. Fluoride, Chloride und Bromide, und die Herstellung der entsprechenden Lithiumverbindungen sind in der EP-A-0 122 223 und der EP-A-0 186 626 beschrieben. Auch das Prinzip der
25 Herstellung der Titanocene ist dort beschrieben.

Bei den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I handelt es sich meist um kristalline, orange gefärbte Verbindungen. Verbindungen, in deren R² einen Polyoxaalkylenrest enthält, können auch flüssig sein. Die Verbindungen der Formel I weisen eine höhere Löslichkeit als Verbindungen ohne Silyl- bzw. Germylgruppe auf, wobei die Grösse der Silyl- bzw. Germylsubstituenten die thermischen und photochemischen Eigenschaften nicht beeinträchtigt. Zudem kann durch geeignete Wahl der R⁶-Reste die Löslichkeit
30 gezielt beeinflusst werden.

Die Verbindungen sind dunkellagerstabil und können ohne Schutzgas gehandhabt werden. Sie eignen sich alleine hervorragend als sehr wirksame Photoinitiatoren für die lichtinduzierte Polymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen. Sie zeichnen sich hierbei durch eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit und
35 Wirksamkeit über einen grossen Wellenlängenbereich von ca. 200 nm (UV-Licht) bis etwa 600 nm aus. Ferner vermögen die Titanocene auch wirksam die Polymerisation unter dem Einfluss von Wärme zu initiieren, wobei ein Erwärmen auf 170°C bis 240°C zweckmässig ist. Selbstverständlich kann auch Lichtwirkung und Erwärmung zur Polymerisation benutzt werden, wobei eine Erwärmung nach der Belichtung tiefere Temperaturen, z.B. 80-150°C, zur Polymerisation erlaubt.

Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung ist eine durch Strahlung polymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend (a) mindestens eine nichtflüchtige, monomere, oligomere oder polymere Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und (b) mindestens ein Titanocen der Formel I als Photoinitiator.

Die Zusammensetzungen können weiter Photoinitiatoren (c), z.B. solche aus der Klasse der Benzilketale, 4-Aroyl-1,3-dioxolane, Dialkoxyacetophenone, α-Hydroxyacetophenone, α-Aminoacetophenone oder Mischungen davon enthalten. Das Gewichtsverhältnis dieser Komponenten (c):(b) kann z.B. von 1:1 bis 30:1, bevorzugt 5:1 bis 15:1 betragen. Der Vorteil besteht darin, dass man mit geringeren Mengen an Titanocenen der Formel I gleiche oder verbesserte Lichtempfindlichkeiten erzielen kann.

Die Zusatzmenge der erfindungsgemässen Titanocene oder ihrer Abmischungen mit anderen Photoinitiatoren richtet sich im wesentlichen nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten, deren Löslichkeiten und nach gewünschten Empfindlichkeit. Im allgemeinen werden 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,05-10 und besonders 0,1 bis 5 Gew.-% verwendet, bezogen auf die Komponente (a).

Als Komponente (a) kommen solche ethylenisch ungesättigten monomeren, oligomeren und polymeren Verbindungen in Frage, die durch Photopolymerisation zu höhermolekularen Produkten reagieren und hierbei
55 ihre Löslichkeit verändern.

Besonders geeignet sind Ester von ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren und Polyolen oder Polyeoxiden, sowie Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z.B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Polybutadien und Polybutadien-Copolymere, Polyisopren und Polyisopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit
60 (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehrerer solcher Polymerer.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Oelsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenole, wie Bisphenol-A, sowie

Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatische Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere oder Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Diöle sind Ölgoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiöle mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3 oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 100 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilestern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z.B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolethantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritdiacylat, Dipentaerythrittriacylat, Dipentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritpentaacylat, Dipentaerythrithexaacylat, Tripentaerythritoctaacylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetraacylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittritaconat, Dipentaerythritpentaacylat, Dipentaerythrithexaacylat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandiololdiacrylat, 1,3-Butandiololdimethacrylat, 1,4-Butandiololdiitaconat, Sorbittriacylat, Sorbittetraacylat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacylat, Sorbithexaacylat, Pentaerythrit-modifiziert-triacylat, ein Oligoesteracrylat, ein Oligoestermethacrylat, Glycerindi- und -triacylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 100-1500, oder Gemischen davon.

Als Komponente (a) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für Amine sind Alkyldiamine wie Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di-(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen.

Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacryl-amidoethylmethacrylat, N[(β -hydroxyethyloxy)ethyl]-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z.B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamid können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von längerketigen mit z.B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z.B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymer mit (Meth)Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z.B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Polyvinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivate, die mit (Meth)Acrylsäure verestert sind, oder um Copolymere von Alkyl-(Meth)Acrylaten mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten.

Die photopolymerisierbaren Verbindungen können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Gemische von Polyol-(Meth)Acrylaten verwendet.

Den erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmässig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z.B. 5-95, vorzugsweise 10-90 und besonders 50-90 Gew.-% betragen, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung. Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und den hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

Geeignete Bindemittel sind z.B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000-2 000 000, bevorzugt 10 000 bis 1 000 000. Beispiele sind: Homo- und copolymere Acrylate und Methacrylate, z.B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester), wobei Alkyl = C₁-C₂₀-Alkyl ist, Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Äthylcellulose, Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polyamide und Polycaprolactame wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(ethylenglykol-

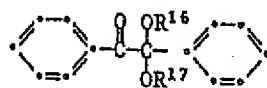
terephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat).

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen eignen sich als Beschichtungsmittel für Substrate aller Art, z.B. Holz, Papier, Keramik, Kunststoffe wie Polyester und Celluloseacetatfilme, und Metalle, wie Kupfer und Aluminium, bei denen durch Photopolymerisation eine Schutzschicht oder eine photographische Abbildung aufgebracht werden soll. Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung sind die beschichteten Substrate und ein Verfahren zum Aufbringen photographischer Abbildungen auf den Substraten.

Die Herstellung der beschichteten Substrate kann erfolgen, indem man eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufbringt. Flüssige Zusammensetzungen ohne Lösungsmittel sind bevorzugt. Hierbei kann es zweckmässig sein, die erfindungsgemässen Titanocene in Form eines flüssigen Photoinitiatorengemisches, enthaltend andere Photoinitiatoren, z.B. ein Benzilketale, ein 4-Aroyl-1,3-dioxolan, ein Dialkoxyacetophenon, ein α -Hydroxy- oder α -Amino-acetophenon oder Mischungen hiervon, und ein Titanocen der Formel I, einzusetzen. Besonders vorteilhaft sind flüssige Mischungen aus flüssigen bis festen Photoinitiatoren und flüssigen Titanocenen, oder flüssigen Photoinitiatoren und sirupösen bis festen Titanocenen. Diese Gemische bieten anwendungstechnische Vorteile und zeichnen sich durch eine hohe

Dunkellagerstabilität aus.

Beispiele für Benzilketale sind solche der Formel



$R^{16} = R^{17} = -CH_3$

$-CH_2CH_3$

$-(CH_2)_2CH_3$

$-(CH_2)_3CH_3$

$-CH_2CH_2CH(CH_3)_2$

$-CH_2-CH-C_4H_9$

$\begin{array}{c} | \\ C_2H_5 \end{array}$

$-(CH_2)_9CH_3$

$-C_{10}H_{21}-iso$

$-C_{12}H_{25}-n$

$-C_9H_{19}$ bis $-C_{11}H_{23}$ -Gemisch

$-C_{12}H_{25}$ -bis- $-C_{15}H_{31}$ -Gemisch

$-CH_2CH=CH_2$

$-CH(CH_3)CH=CH_2$

$-CH_2CH_2OC_3H_7-iso$

$-CH_2CH_2OC_4H_9$

$-CH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$

$-CH(CH_3)-CH_2OC_4H_9$

$-CH_2COOCH_3$

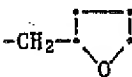
$-CH_2COOC_4H_9$

$-CH(CH_3)COOCH_3$

$-CH_2CH_2COOC_2H_5$

$-CH(CH_3)CH_2COOCH_3$

$-CH_2CH_2CH(CH_3)OCH_3$



$-(CH_2CH_2O)_2CH_3$

$-(CH_2CH_2O)_2C_2H_5$

$-(CH_2CH_2O)_2C_4H_9$

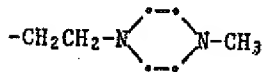
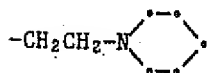
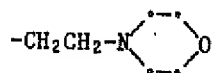
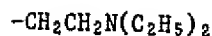
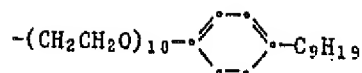
$-(CH_2CH_2O)_3CH_3$

$-(CH_2CH_2O)_3C_2H_5$

$-(CH_2CH_2O)_3C_{12}H_{25}$

$-(CH_2CH_2O)_5C_{10}H_{21}$

$-(CH_2CH_2O)_8C_9H_{19}$ -bis- $-C_{11}H_{23}$ (Gemisch)



R¹⁷ = CH₃, R¹⁶ = C₆H₁₃

R¹⁷ = CH₃, R¹⁶ = C₁₀H₂₁

R¹⁷ = CH₃, R¹⁶ = $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_3\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ bis -C₁₆H₃₁ (Gemisch)

R¹⁷ = CH₃, R¹⁶ = $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_5\text{-C}_9\text{H}_{19}$ bis -C₁₁H₂₃ (Gemisch)

R¹⁷ = CH₃, R¹⁶ =

$\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_8\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$ sind.

Beispiele für 4-Aroyl-1,3-dioxolane sind:

4-Benzoyl-2,2,4-trimethyl-1,3-dioxolan

4-Benzoyl-4-methyl-2,2-tetramethylen-1,3-dioxolan

4-Benzoyl-4-methyl-2,2-pentamethylen-1,3-dioxolan

cis-trans 4-Benzoyl-2,4-dimethyl-2-methoxymethyl-1,3-dioxolan

cis-trans 4-Benzoyl-4-methyl-2-phenyl-1,3-dioxolan

4-(4-Methoxybenzoyl)-2,2,4-trimethyl-1,3-dioxolan

4-(4-Methoxybenzoyl)-4-methyl-2,2-pentamethylen-1,3-dioxolan

4-(4-Methoxybenzoyl)-2,2,4-trimethyl-1,3-dioxolan

cis-trans 4-Benzoyl-2-methyl-4-phenyl-1,3-dioxolan

4-Benzoyl-2,2,4,5,5-pentamethylen-1,3-dioxolan

cis-trans 4-Benzoyl-2,2,4,5-tetramethyl-1,3-dioxolan

cis-trans 4-Benzoyl-4-methyl-2-pentyl-1,3-dioxolan

cis-trans 4-Benzoyl-2-benzyl-2,4-dimethyl-1,3-dioxolan

cis-trans 4-Benzoyl-2-(2-furyl)-4-methyl-1,3-dioxolan

cis-trans 4-Benzoyl-5-phenyl-2,2,4-trimethyl-1,3-dioxolan

4-(4-Methoxybenzoyl)-2,2,4,5,5-pentamethyl-1,3-dioxolan.

Beispiele für Dialkoxyacetophenone sind:

α,α-Dimethoxyacetophenon

α,α-Diethoxyacetophenon

α,α-Di-isopropoxyacetophenon

α,α-Di-(2-methoxyethoxy)acetophenon

α-Butoxy-α-ethoxyacetophenon

α,α-Dibutoxy-4-chloracetophenon

α,α-Diethoxy-4-fluoracetophenon

α,α-Dimethoxy-4-methylacetophenon

α,α-Dimethoxy-4-methylacetophenon

α,α-Dimethoxypropiofenon

α,α-Diethoxypropiofenon

α,α-Diethoxybutyrofenon

α,α-Dimethoxyisovalerophenon

α,α-Diethoxy-α-cyclohexylacetophenon

α,α-Dipropoxy-4-chlorpropiofenon.

Beispiele für α-Hydroxy- α-Aminoacetophenone sind:

2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon-1

2-Hydroxy-2-ethyl-1-phenylhexanon-1

1-(4-Dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropanon-1

1-(2,4-Dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1

2-Hydroxy-1-(4-methoxyphenyl)-2-methylpropanon-1

2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylbutanon-1
 1-Benzoyl-cyclohexanol
 2-Dimethylamino-2-methyl-1-phenylpropanon-1
 2-Dimethylamino-2-methyl-1-phenylpropanon-1
 1-(4-Fluorphenyl)-2-methyl-2-morpholinopentanon-1
 2-Methyl-1-(4-Methylthiophenyl)-2-morpholinopentanon-1
 2-Dimethylamino-1-(4-methoxyphenyl)-2-methylpropanon-1
 2-Dimethylamino-1-(4-methoxyphenyl)-2-methylpropanon-1

Das Photoinitiatorenemisch (b) + (c) kann in Mengen von 0,5-20, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, zugegeben werden, bezogen auf die Komponente (a).

Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richtet sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Die Zusammensetzung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren auf ein Substrat gleichförmig aufgebracht, z.B. durch Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Elektrophorese, Aufpinseln, Spraysen oder Reverseroll-Beschichtung. Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig von gewünschten Applikationsgebiet. Als Schichtträger für photographische Informationsaufzeichnung dienen z.B. Folien aus Polyester, Celluloseacetat oder mit Kunststoff beschichtete Papiere; für Offsetdruckformen speziell behandeltes Aluminium und für die Herstellung gedruckter Schaltungen kupfer kaschierte Lamine. Die Schichtdicken für photographische Materialien und Offsetdruckformen betragen im allgemeinen ca. 0,5 bis ca. 10 µm; für gedruckte Schaltungen im allgemeinen 1 bis ca. 100 µm. Bei Mitverwendung von Lösungsmitteln werden diese nach dem Beschichten entfernt.

Photohärtbare Zusammensetzungen, wie sie für die verschiedenen Zwecke verwendet werden, enthalten meist ausser den photopolymerisierbaren Verbindungen und den Photoinitiatoren eine Reihe sonstiger Zusätze. So ist es vielfach üblich, thermische Inhibitoren zuzusetzen, die vor allem während der Herstellung der Zusammensetzungen durch Mischen der Komponenten vor einer vorzeitigen Polymerisation schützen sollen. Hierzu werden beispielsweise Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β-Naphthole oder sterisch gehinderte Phenole wie z.B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol verwendet. Weiter können geringe Mengen von UV-Absorbern zugesetzt werden, wie z.B. solche vom Benzotriazol-, Benzophenon- oder Oxalanilid-Typ. Ebenso lassen sich Lichtschutzmittel vom Typus sterisch gehinderter Amine (HALS) zusetzen.

Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können Kupferverbindungen, wie Kupfernaphthenat, -stearat, oder -octoat, Phosphorverbindungen, wie Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quaternäre Ammoniumverbindungen, wie Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid oder Hydroxylaminderivate, wie z.B. N-Diethylhydroxylamin, zugesetzt werden.

Um die inhibierende Wirkung des Luftsauerstoffs auszuschliessen setzt man photohärtbaren Gemischen häufig Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zu. Diese schwimmen bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren aus und bilden eine transparente Oberflächenschicht, die den Zutritt von Luft verhindert.

Weitere übliche Zusätze sind Photosensibilisatoren, welche in bestimmten Wellenlängen absorbieren und die absorbierte Energie an die Initiatoren weitergeben oder selbst als zusätzlicher Initiator fungieren. Beispiele hierfür sind vor allem Thioxanthon-, Anthracen-, Anthrachinon- und Cumarinderivate.

Weitere übliche Zusätze sind Beschleuniger von Amin-Typ, die vor allem in pigmentierten Zubereitungen von Bedeutung sind, da sie als Kettenüberträger wirken. Beispiele hierfür sind N-Methyldiethanolamin, Triethylamin, p-Dimethylaminobenzoessäureethylester oder Michler's Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Benzophenontyp.

Weitere übliche Zusätze sind Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe und Verarbeitungshilfsmittel, wie z.B. Haft-, Netz- und Verlaufmittel.

Grosse Bedeutung hat die Photohärtung für Druckfarben, da die Trocknungszeit des Bindemittels ein massgeblicher Faktor für die Produktionsgeschwindigkeit graphischer Erzeugnisse ist und in der Grössenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen soll. Insbesondere für den Siebdruck sind UV-härtbare Druckfarben von Bedeutung.

Gut geeignet sind die erfindungsgemässen photohärtbaren Zusammensetzungen auch zur Herstellung von Druckplatten insbesondere Flexodruckplatten. Hierbei werden z.B. Gemische von löslichen linearen Polyamiden oder von Styrol/Butadien-Kautschuk mit photopolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acrylamiden oder Acrylaten und einem Photoinitiator verwendet. Filme und Platten aus diesen Systemen (nass oder trocken) werden über das Negativ (oder Positiv) der Druckvorlage belichtet und die ungehärteten Anteile anschliessend mit einem Lösungsmittel ekuliert.

Ein weiteres Einsatzgebiet der Photohärtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen für Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die Photohärtung von Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fussboden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis.

Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Schallplatten-Hüllen oder Buchumschlägen.

Wichtig ist auch die Verwendung der photohärtbaren Zusammensetzungen für Abbildungsverfahren und zur optischen Herstellung von Informationsträgern. Hierbei wird die auf dem Träger aufgebraute Schicht (nass oder trocken) durch eine Photomaske mit kurzwelligem Licht bestrahlt und die unbelichteten Stellen der Schicht durch Behandlung mit einem Lösungsmittel (= Entwickler) entfernt. Die belichteten Stellen sind

vernetzt-polymer und dadurch unlöslich und bleiben auf dem Träger stehen. Bei entsprechender Anfärbung entstehen sichtbare Bilder. Ist der Träger eine metallisierte Schicht, so kann das Metall nach dem Belichten und Entwickeln an den unbelichteten Stellen weggeätzt oder durch Galvanisieren verstärkt werden. Auf diese Weise lassen sich gedruckte Schaltungen und Photoresists herstellen.

Zur Belichtung eignen sich Lichtquellen mit hohem Anteil an kurzwelligem Licht. Hierfür stehen heute entsprechende technische Vorrichtungen und verschiedene Lampenarten zur Verfügung. Beispiele sind Kohlelichtbogenlampen, Xenonlichtbogenlampen, Quecksilberdampflampen, Metall-Halogenlampen, Fluoreszenzlampen, Argonlampen oder photographische Flutlichtlampen. Neuerdings werden auch Laserlichtquellen verwendet. Diese haben den Vorteil, dass keine Photomasken notwendig sind; der gesteuerte Laserstrahl schreibt direkt auf die photohärtbare Schicht.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

Herstellungsbeispiele

Beispiele 1-7:

Eine Lösung von 17,3 g Pentafluorbenzol (103 mmol) in 500 ml absolutem Diethylether wird unter Argon bei -70°C tropfenweise mit 64,4 ml 1,6 molarer Butyllithium-Hexan-Lösung (103 mmol) versetzt und eine Stunde bei -70°C gerührt. Anschliessend werden 17,7 g $(\text{Me}_3\text{SiCp})_2\text{TiCl}_2$ (50 mmol) in einer Portion zugegeben, die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und noch drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird filtriert und der Rückstand mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum eingedampft und der verbleibende orangerote Feststoff mit Ether über Aluminiumoxid (Woelm, neutral) chromatographiert. Das orangefarbene Eluat wird bei Raumtemperatur bis zur Sättigung eingeeengt und dann auf -78°C gekühlt. Die sich bildenden orangefarbenen Kristalle von $(\text{Me}_3\text{SiCp})_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ werden im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 23,6 g (72 %).

Analog wird in den Beispielen 2-7 verfahren. Chromatographie und Kristallisation der Produkte erfolgt in den Beispielen 5-7 mit einer Mischung Ether/Hexan = 1:1.

Reaktionsbedingungen und Resultate sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Darin bedeuten Cp Cyclopentadienyl und Me Methyl. Alle Produkte sind orangefarben und sind unter Lichtausschluss an der Luft stabil.

Tabelle 1 - Edukte

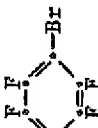
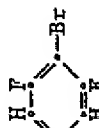
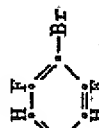
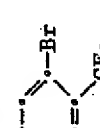
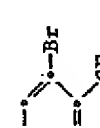
Beispiel	Titanverbindung	Fluoraromat	Butyllithium 1,6 m in Hexan	Lösungsmittel
1	(Me ₃ SiCp) ₂ TiCl ₂ 17,7 g	C ₆ F ₅ H 17,3 g	64,4 ml	Ether 500 ml
2	(Me ₃ SiCp)CpTiCl ₂ 16,1 g	C ₆ F ₅ H 17,3 g	64,4 ml	Ether 500 ml
3	(Me ₃ SiCp) ₂ TiCl ₂ 5,9 g	 7,1 g	19,4 ml	Ether 150 ml
4	(Me ₃ SiCp) ₂ TiCl ₂ 5,9 g	 6,6 g	19,4 ml	Ether 150 ml
5	(Me ₃ SiCp)CpTiCl ₂ 3,2 g	 5,3 g	15,6 ml	Ether 100 ml
6	(Me ₃ SiCp) ₂ TiCl ₂ 5,9 g	 3,6 g	10,0 ml	Ether 150 ml
7	(Me ₃ SiCp)CpTiCl ₂ 9,6 g	 6,9 g	19,4 ml	Ether 300 ml

Tabelle 2 - Produkte

Beispiel	Formel	Ausbeute %	Schmelz- punkt/°C	Analyse % Ti	
				ber.	gef.
1	$(\text{Me}_3\text{SiCp})_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	72	190	7,30	7,27
2	$(\text{Me}_3\text{SiCp})\text{CpTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	80	175	8,20	8,09
3	$(\text{Me}_3\text{SiCp})_2\text{Ti}(\text{p-HC}_6\text{F}_4)_2$	50	150	7,72	7,76
4	$(\text{Me}_3\text{SiCp})_2\text{Ti}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$	53	146	8,19	8,02
5	$(\text{Me}_3\text{SiCp})\text{CpTi}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$	59	175	9,35	9,08
6	$(\text{Me}_3\text{SiCp})_2\text{Ti}(\text{o-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{Cl}$	44	111	9,52	9,55
7	$(\text{Me}_3\text{SiCp})\text{CpTi}(\text{o-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{Cl}$	67	61	11,12	10,90

Beispiele 8-24:

Unter Argon wird die jeweils in Tabelle 3 angegebene Menge Fluoraromat im jeweiligen Lösungsmittel gelöst, bei -70°C tropfenweise mit der entsprechenden Menge 1,6 molarer Butyllithium-Hexan-Lösung versetzt und noch eine Stunde bei -70°C gerührt. Anschliessend wird die angegebene Menge Titanocendichlorid in einer Portion zugegeben, die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und noch drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird im Vakuum vollständig eingedampft, der Rückstand mit Dichlormethan oder Chloroform extrahiert und die Extrakte filtriert. Das Filtrat wird erneut eingedampft und der verbleibende Rückstand wie in Tabelle 4 angegeben gereinigt.

Die Produkte haben gelb-orange bis rot-orange Farbe. Mit Ausnahme des Beispiels 21, das ein Öl ist, sind die Produkte kristallin. Alle Produkte sind unter Lichtausschluss stabil und nicht luftempfindlich.

In den folgenden Tabellen bedeuten Cp Cyclopentadienyl, Ph Phenyl und Me Methyl. Die chromatographische Reinigung geschieht an Säulen aus Aluminiumoxid (Woelm) neutral (= Al_2O_3) oder aus Kieselgel 60 (Merck) (= SiO_2).

Tabelle 3 - Edukte

Bsp.	Titanverbindung	Fluoraromat	Butyllithium 1,6 m in Hexan	Lösungsmittel
8	$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Cp}]\text{CpTiCl}_2$	Pentafluor- benzol 6,9 g	26,2 ml	Ether 250 ml
9	$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Cp}]\text{CpTiCl}_2$	Pentafluor- benzol 6,7 g	26,2 ml	Ether 250 ml
10	$[(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3\text{SiCp}]\text{CpTiCl}_2$	Pentafluor- benzol 2,1 g	8,0 ml	Ether 120 ml
11	$(\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{SiMe}_2\text{Cp})\text{CpTiCl}_2$	Pentafluor- benzol 6,9 g	26,2 ml	Ether 200 ml
12	$(\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{SiMe}_2\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$	Pentafluor- benzol 5,7 g	21,9 ml	Ether 170 ml
13	$[(\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{SiMe}_2)_2\text{Cp}]\text{CpTiCl}_2$	Pentafluor- benzol 6,7 g	25,6 ml	Ether 200 ml
14	$[(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiMe}_2\text{Cp})_2\text{TiCl}_2]$	Pentafluor- benzol 1,7 g	6,4 ml	Ether 50 ml
15	$(\text{SiMe}_2\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$	Pentafluor- benzol 6,9 g	26,2 ml	Ether 200 ml
16	$(\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$	Pentafluor- benzol 3,4 g	12,5 ml	Ether 150 ml
17	$(\text{Ph}_3\text{SiCp})_2\text{TiCl}_2$	Pentafluor- benzol 2,5 g	7,1 ml	Ether 100 ml

Tabelle 3 - Edukte (Fortsetzung)

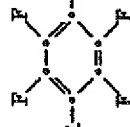
Bsp.	Titanverbindung	Fluoraromat	Butyllithium 1,6 m in Hexan	Lösungsmittel
18	$[(C_2H_5O)_3SiCp]_2TiCl_2$	Pentafluorbenzol	32,8 ml	Ether 250 ml
19	$(Me_3SiOSiMe_2Cp)_2TiCl_2$	Pentafluorbenzol	2,1 ml	Ether 20 ml
20	$(Me_3SiCp)MeCpTiCl_2$	Pentafluorbenzol	25,0 ml	Ether 200 ml
21	$(Me_3SiCp)_2TiCl_2$	 $Cl-O-(CH_2CH_2O)_2C_6H_5$ 13,8 g	25,0 ml	Ether 200 ml
22	$(Me_3SiCp)_2TiCl_2$	m-Difluorbenzol	26,2 ml	THF 200 ml
23	$(Me_3SiCp)CpTiCl_2$	m-Difluorbenzol	26,2 ml	THF 200 ml
24	$[(Me_3Si)_2Cp]CpTiCl_2$	m-Difluorbenzol	26,2 ml	THF 200 ml

Tabelle 4 - Produkte

Bsp.	Formel	Reinigung	Smp./ °C
8	$[(Me_3Si)_2Cp]CpTi(C_6F_5)_2$	Chromatogr. (Al ₂ O ₃ , Ether)	162
9	$[(Me_3Si)_3Cp]CpTi(C_6F_5)_2$	Chromatogr. (Al ₂ O ₃ , Hexan:Ether = 9:1)	166
10	$[(n-C_6H_{13})_3SiCp]_2Ti(C_6F_5)_2$	Chromatogr. (SiO ₂ , Hexan)	75
11	$(n-C_6H_{17}SiMe_2Cp)CpTi(C_6F_5)_2$	Chromatogr. (Al ₂ O ₃ , Hexan:Ether = 8:2)	92
12	$(n-C_8H_{17}SiMe_2Cp)_2Ti(C_6F_5)_2$	Chromatogr. (Al ₂ O ₃ , Hexan)	76
13	$[(n-C_8H_{17}SiMe_2)_2Cp]CpTi(C_6F_5)_2$	Chromatogr. (Al ₂ O ₃ , Hexan:Ether = 9:1)	61
14	$(n-C_{18}H_{37}SiMe_2Cp)_2Ti(C_6F_5)_2$	Chromatogr. (SiO ₂ , Hexan)	66
15	$(CH_3)CHC(CH_3)(SiMe_2Cp)_2Ti(C_6F_5)_2$	Chromatogr. (Al ₂ O ₃ , Hexan)	186
16	$(ClCH_2SiMe_2Cp)_2Ti(C_6H_5)_2$	Umkristallisation (Hexan)	161
17	$(Ph_3SiCp)_2Ti(C_6H_5)_2$	Umkristallisation (CH ₂ Cl ₂ /Hexan)	216
18	$[(C_2H_5O)_3SiCp]_2Ti(C_6F_5)_2$	Umkristallisation (Pentan)	78
19	$(Me_3SiOSiMe_2Cp)_2Ti(C_6F_5)_2$	Chromatogr. (SiO ₂ , Hexan)	136
20	$(Me_3SiCp)MeCpTi(C_6F_5)_2$	Umkristallisation (Ether:Hexan = 1:3)	159

Tabelle 4 - Produkte (Fortsetzung)

Bsp.	Formel	Reinigung	Smp. / °C
21	$(\text{Me}_3\text{SiCp})_2\text{Ti} \left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \text{---} \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9 \right]_2$	Chromatogr. (SiO_2 , Hexan:Ether = 10:1)	Oil
22	$(\text{Me}_3\text{SiCp})_2\text{Ti} \left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_2$	Chromatogr. (Al_2O_3 , Hexan:Ether = 1:1)	153
23	$(\text{Me}_3\text{SiCp})\text{CpTi} \left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_2$	Chromatogr. (Al_2O_3 , Hexan:Ether = 1:1)	174
24	$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Cp}]_2\text{CpTi} \left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_2$	Chromatogr. (Al_2O_3 , Hexan:Ether = 9:1)	105

Applikationsbeispiele

Beispiel 25: Photohärtung eines Acrylat-Gemisches

Es wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt durch Mischen der folgenden Komponenten:

50 Teile eines Oligourethan-acrylates (Actilan® AJ 20, SNPE, Frankreich),

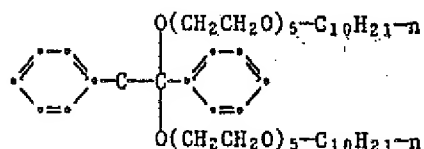
20 Teile Trimethylolpropan-triacrylat

15 Teile Tripropylenglykol-diacrylat

15 Teile N-Vinylpyrrolidon

0,5 Teile eines Verlaufshilfsmittels auf Silicon-Basis (BYK® 300, Byk-Mallinckrodt, BRD)

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit den in der folgenden Tabelle angegebenen Menge an Photoinitiator oder Initiatorgemischen vermischt. Bei den Initiatorgemischen handelt es sich um Lösungen eines Titanocens in einem flüssigen Initiator vom Ketal-Typ der Formel A



A

Alle Operationen werden unter Rotlicht oder Gelblicht ausgeführt.

Die mit Initiator versetzten Proben werden in einer Stärke von 100 µm auf Aluminiumbleche (10 x 15 cm) aufgetragen. Auf die flüssige Schicht wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie gelegt und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen verschiedener optischer Dichte (Staufer-Keil) gelegt. Darüber wird eine zweite Polyesterfolie gelegt und das so erhaltene Laminat auf einer Metallplatte fixiert. Die Probe wird dann mit einer 5 KW-Metallhalogenid-Lampe im Abstand von 30 cm belichtet und zwar in einer ersten Testreihe 5 Sekunden und in einer zweiten Testreihe 10 Sekunden und in einer dritten Testreihe 15 Sekunden. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt, die belichtete Schicht in einem Ethanolbad 15 Sekunden entwickelt und anschließend bei 60°C 5 Min getrocknet. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das System. Eine Erhöhung um zwei Stufen bedeutet dabei etwa eine Verdopplung der Härtungsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

5	Titanocen- Initiator	Ketal- Initiator	Zahl der abgebildeten Stufen nach		
			5s	10s	15s
10	0,2 % Bsp. 1	-	12	14	16
	0,2 % Bsp. 1	1,8 % A	12	14	16
15	0,2 % Bsp. 3	-	11	13	15
	0,2 % Bsp. 3	1,8 % A	13	15	17
20	0,2 % Bsp. 4	-	12	14	16
	0,2 % Bsp. 4	1,8 % A	12	14	16
25	0,2 % Bsp. 5	-	13	15	17
	0,2 % Bsp. 5	1,8 % A	14	16	17
30	0,2 % Bsp. 6	-	8	10	11
	0,2 % Bsp. 6	1,8 % A	8	10	12

Beispiel 26: Photohärtung eines Acrylat-Gemisches

Folgende Komponenten werden vermischt:

50 Teile eines Oligourethan-acrylates (Actilan® 20, SNPE, Frankreich),

10 Teile Trimethylolpropan-triacrylat

10 Teile Dipentaerythrit-pentaacrylat

15 Teile Tripropylenglykol-diacrylat

15 Teile N-Vinylpyrrolidon

0,30 Teile eines Verlaufshilfsmittels auf Silicon-Basis (BYK® 300, Byk-Mallinckrodt, BRD)

Dann werden die in Tabelle 6 angegebenen Photoinitiatoren zugesetzt. Als Co-Initiator wird das in Beispiel 25 definierte flüssige Ketal A verwendet.

Die mit Initiator versetzten Proben werden in einer Schichtdicke von 100 µm auf Aluminium-Folie (200 µm) aufgebracht und wie in Beispiel 25 beschrieben unter einem 21-Stufen-Stoufferkeil belichtet. Nach jeweils 5, 10 und 20s Belichtung werden die Proben mit Ethanol im Ultraschallbad 10s entwickelt und anschließend getrocknet. In Tabelle 6 wird die höchste Stufe, die komplett und klebefrei ausgebildet ist, angegeben.

Tabelle 6

Titanocen- Initiator	Ketal- Initiator	Zahl der abgebildeten Stufen nach			Belichtung
		5s	10s	20s	
0,2 % Bsp. 8	-	10	13	15	
0,2 % Bsp. 8	1,8 % A	11	14	15	
0,2 % Bsp. 9	-	8	10	12	
0,2 % Bsp. 9	1,8 % A	8	10	12	
0,2 % Bsp. 10	-	6	8	10	
0,2 % Bsp. 10	1,8 % A	8	10	12	
0,2 % Bsp. 11	-	11	14	15	
0,2 % Bsp. 11	1,8 % A	12	15	16	
0,2 % Bsp. 12	-	8	11	12	
0,2 % Bsp. 12	1,8 % A	8	11	12	
0,2 % Bsp. 13	-	10	13	16	
0,2 % Bsp. 13	1,8 % A	11	13	16	
0,2 % Bsp. 14	-	5	7	9	
0,2 % Bsp. 14	1,8 % A	7	9	13	
0,2 % Bsp. 15	-	8	10	12	
0,2 % Bsp. 15	1,8 % A	9	11	13	
0,2 % Bsp. 18	-	11	13	15	
0,2 % Bsp. 18	1,8 % A	11	13	15	

Tabelle 6 (Fortsetzung)

5	Titanocen- Initiator	Ketal- Initiator	Zahl der abgebildeten Stufen nach			Belichtung
			5s	10s	20s	
	0,2 % Bsp. 22	-	11	14	15	
10	0,2 % Bsp. 22	1,8 % A	11	14	15	
	0,2 % Bsp. 23	-	12	15	16	
15	0,2 % Bsp. 23	1,8 % A	13	15	17	
	0,2 % Bsp. 24	-	11	14	15	
20	0,2 % Bsp. 24	1,8 % A	12	14	16	

Beispiel 27:

Es wird eine Zusammensetzung hergestellt aus:

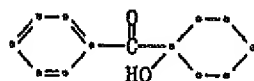
150 Teilen einer 30%igen Lösung eines Styrol-Monomethylmaleinat-Copolymers (Scripset® 540, Monsanto Chem., USA) in Aceton

48 Teilen Trimethylolpropan-triacrylat

7 Teilen Polyethylenglykol-diacrylat

0,08 Teilen Kristallviolett

Daraus werden Proben bereitet durch Zumischen von 0,3 % der in Tabelle 7 aufgeführten Titanocen-Initiatoren, sowie 1,7 % des Co-Initiators B. Dieser besteht zu 50 % aus dem α -Hydroxyacetophenon B'



B'

und 50 % Benzophenon.

Die Proben werden in eine Schichtdicke von 150 μm auf Aluminium-Folien aufgetragen, was einer Trockenschichtdicke von etwa 50 μm entspricht. Die Belichtung unter einem 21-Stufen-Keil geschieht wie in Beispiel 25 beschrieben. Die Entwicklung geschieht in einem Entwicklerbad der folgenden Zusammensetzung:

15 Teile Natriummetasilikat

0,16 Teile Kaliumhydroxid

3 Teile Polyethylenglykol 6000

0,5 Teile Lävulinsäure

1000 Teile Wasser

Tabelle 7 gibt die maximale Zahl der abgebildeten Stufen nach 20, 40 und 60s Belichtung an.

Tabelle 7

Titanocen- Initiator	Ketal- Initiator	Zahl der abgebildeten Stufen nach			Belichtung
		5s	10s	15s	
0,2 % Bsp. 16	-	14	16	19	5
0,2 % Bsp. 16	1,7 % B	13	15	18	10
0,2 % Bsp. 17	-	10	12	14	
0,2 % Bsp. 17	1,7 % B	10	12	13	15
0,2 % Bsp. 19	-	14	16	19	
0,2 % Bsp. 19	1,7 % B	12	17	19	20
0,2 % Bsp. 20	-	15	18	21	
0,2 % Bsp. 20	1,7 % B	14	16	18	25
0,2 % Bsp. 21	-	13	15	17	
0,2 % Bsp. 21	1,7 % B	16	16	17	30

Beispiel 28:

Eine photohärtbare Zusammensetzung wird durch Vermischen der folgenden Komponenten bereitet:
 47,3 Teile eines thermoplastischen Polyacrylates mit Carboxylgruppen (Carboset® 525, B.F. Goodrich, USA)
 10,7 Teile Hexamethoxymethylmelamin
 37,7 Teile Pentaerythrit-triacrylat
 4,3 Teile Polyvinylpyrrolidon

100 g dieser Zusammensetzung werden mit 0,5 g Irgalithgrün® GLN (Ciba-Geigy AG) versetzt und mit 30 g Methanol und 319 g Methylenchlorid verdünnt.

Von dieser Lösung werden Proben bereitet durch Zusatz von 0,3 % der in Tabelle 8 aufgeführten Titanocen-Initiatoren und 1,7 % des flüssigen Keton-Initiatorgemisches B (siehe Beispiel 27), jeweils bezogen auf die in der Lösung enthaltenen Feststoffe.

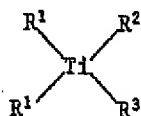
Die Proben werden in einer Nass-Schichtdicke von 200 µm (~ 45 µm Trockenschichtdicke) auf eine 200 µm starke Aluminium-Folie aufgebracht und das Lösungsmittel bei 60°C/15 min abgedampft. Die Belichtung unter dem Stufenkeil geschieht wie in Beispiel 25 beschrieben. Die Entwicklung der belichteten Proben geschieht im Ultraschallbad mit der in Beispiel 27 beschriebenen alkalischen Entwicklerlösung. Tabelle 8 gibt die maximale Zahl der abgebildeten Stufen nach 20, 40 und 60s Belichtung an.

Tabelle 8

5	Titanocen- Initiator	Ketal- Initiator	Zahl der abgebildeten Stufen nach			Belichtung
			5s	10s	15s	
10	0,3 % Bsp. 16	-	14	16	20	
	0,3 % Bsp. 16	1,7 % B	13	15	17	
15	0,3 % Bsp. 17	-	12	14	16	
	0,3 % Bsp. 17	1,7 % B	12	15	17	
20	0,3 % Bsp. 19	-	13	14	20	
	0,3 % Bsp. 19	1,7 % B	13	15	18	
25	0,3 % Bsp. 20	-	14	17	19	
	0,3 % Bsp. 20	1,7 % B	13	15	17	
30	0,3 % Bsp. 21	-	10	13	15	
	0,3 % Bsp. 21	1,7 % A	12	14	16	

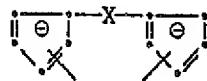
Patentansprüche

1. Titanocen der Formel I)



(I),

worin beide R^1 unabhängig voneinander gegebenenfalls durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, Chlor, Phenyl oder Cyclohexyl substituiertes Cyclopentadienyl⁹ oder beide R^1 zusammen einen substituierten Rest der Formel II bedeuten,

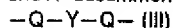


(II)

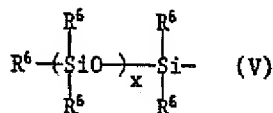
worin X $(CH_2)_n$ mit $n = 1, 2$ oder 3 , gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes Alkyliden mit 2 bis 12 C-Atomen oder Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen bedeutet,

R^2 einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in mindestens einer der beiden ortho-Stellungen zur Metallkohlenstoffbindung durch F, CF_3 , C_2F_5 , CF_2Cl oder CF_2CH_3 substituiert ist, und ausserdem durch eine oder mehrere der Gruppen Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_{10} -Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl mit bis zu 12 C-Atomen oder durch eine primäre, sekundäre oder tertiäre Amino- oder Aminoalkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen oder eine quartäre Ammonium- oder Ammoniumalkylgruppe mit bis zu 30 C-Atomen substituiert sein kann, oder, wenn R^2 einen durch F substituierten aromatischen Ring bedeutet, dieser mindestens einen

gegebenenfalls veretherten oder veresterten Polyoxaalkylenrest substituiert sein kann, wobei dieser Rest entweder direkt oder über eine Brückengruppe an den aromatischen Ring gebunden sein kann, oder R² und R³ zusammen einen Rest der Formel III bedeuten,



in dem Q einen carbocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in 2-Stellung zur Y-Gruppe an das Titanatom gebunden ist und in 3-Stellung durch Fluor substituiert ist, Y Methylen, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₂-C₁₂-Alkyliden, C₅-C₇-Cycloalkyliden, eine Gruppe -NR⁵-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CO-, -SiR⁵₂- oder -SnR⁵₂- bedeutet und R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl bedeutet, und die Reste R⁴ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl sind, R³ eine der für R² gegebenen Bedeutungen hat oder C₂-C₁₂-Alkynyl, unsubstituiertes oder im Phenylrest durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenylalkinyl mit 2-5 C-Atomen in Alkinrest oder eine Gruppe -SiR³₂-, -SnR³₂-, -N₃ oder -CN bedeutet, oder R³ zusätzlich Halogen, -NCO oder -NCS ist, wenn R² einen durch -CF₃-, -C₂F₅-, CF₂Cl oder CF₃CH₃ substituierten aromatischen Ring darstellt, wobei die Titanocen dadurch gekennzeichnet sind, dass mindestens ein R¹ durch mindestens eine Gruppe der Formeln IV oder V



substituiert ist, worin Z für Si oder Ge steht, x 1, 2 oder 3 bedeutet, und jedes R⁶ unabhängig lineares oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, Phenyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder C₁-C₁₈-Alkoxymethyl darstellt.

2. Titanocene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I ein R¹ ein unsubstituiertes Cyclopentadienyl ist und das andere R¹ bis zu 3 Substituenten enthält, oder jedes R¹ substituiertes Cyclopentadienyl ist, wobei mindestens 1 Substituent der Formel IV oder V entspricht.

3. Titanocene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass x für 1 und Z für Si steht.

4. Titanocene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R⁶ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl ist.

5. Titanocene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel IV ein R⁶ C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl und die anderen beiden R⁶ Methyl sind.

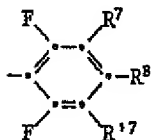
6. Titanocene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formel IV Trimethylsilyl ist.

7. Titanocene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein R¹ ein durch die Gruppen der Formeln IV oder V substituiertes Cyclopentadienylanion ist und das andere R¹ die gleiche Bedeutung hat, oder ein Cyclopentadienyl- oder Methylcyclopentadienylanion ist.

8. Titanocene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ in Formel 1 gleich sind und einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ring bedeuten, der in einer oder beiden Orthostellungen zur Metallkohlenstoffbindung durch F oder in einer Orthostellung durch CF₃-, C₂F₅-, CF₂Cl oder CF₂CH₃ substituiert ist und weitere wie in Anspruch 1 definierte Substituenten enthalten kann.

9. Titanocene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ 2,6-Difluorphen-1-yl bedeuten, das 1 bis 3 wie in Anspruch 1 definierte Substituenten enthalten kann.

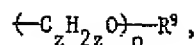
10. Titanocene gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ eine Rest der Formel



bedeuten, worin R⁷, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander H, F, Cl oder Br bedeuten, oder R⁷ und R⁷ unabhängig voneinander je H, F, Cl oder Br bedeuten und R⁸ eine primäre, sekundäre oder tertiäre Amino- oder Aminoalkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen oder eine quartäre Ammonium- oder Ammoniumalkylgruppe mit bis zu 30 C-Atomen ist, oder R⁸ ein gegebenenfalls veresteter oder veretherter Polyoxaalkylenrest ist, der direkt oder über eine Brückengruppe an den Phenylring gebunden ist.

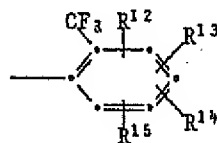
11. Titanocene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² mindestens einen gegebenenfalls veretherten oder veresterten Polyoxaalkylenrest enthält, der direkt oder über eine Brückengruppe an den Arylrest gebunden ist.

12. Titanocene gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyoxaalkylenrest der Formel



entspricht, worin z eine Zahl von 2-6, o eine Zahl von 1 bis 20 und R^9 H oder $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl darstellen.

13. Titanocene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 eine Rest der Formel



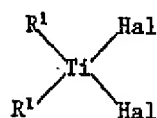
bedeutet, worin R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, -CF_3 , Brom, Chlor oder Fluor bedeuten und R^3 die Bedeutung von R^2 hat oder für Halogen oder -N_3 , -CN , -NCO oder -NCS steht.

14. Titanocene gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass R^{12} , R^{13} und R^{14} Wasserstoff sind, R^{15} in Orthostellung zur Metall-Bindung steht und Fluor oder Wasserstoff bedeutet.

15. Titanocene gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass R^3 für F, Cl, Br, N_3 , CN, NCO oder NCS steht.

16. Titanocene gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-bis(pentafluorphenyl)-titan, Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-bis[4-(1',4',7'-trioxaundecyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl]-titan, Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-o-trifluormethylphenyl-titanchlorid oder Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-bis[3-(1',4',7'-trioxaheptacycl)-2,6-difluorphenyl]-titan handelt.

17. Verfahren zur Herstellung von Titanocenen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel VI



(VI)

worin R^1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und Hal für Halogen, besonders Chlor, steht, entweder mit ein Mol LiR^2 oder LiR^3 und danach mit ein Mol LiR^3 bzw. LiR^2 umsetzt, oder mit 2 Mol LiR^2 umsetzt, wobei R^2 und R^3 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

18. Durch Strahlung polymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend (a) mindestens eine nichtflüchtige, monomere, oligomere oder polymere Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und (b) mindestens ein Titanocen der Formel I nach Anspruch 1 als Photoinitiator.

19. Zusammensetzung gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein weiterer Photoinitiator (c) enthalten ist.

20. Zusammensetzung gemäss Anspruch 19, enthaltend als Komponente (c) ein Benzilketale, ein 4-Aroyl-1,3-dioxolan, ein Dialkoxyacetophenon, ein α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenon oder Mischungen davon.

21. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 18 oder 19 beschichtet ist.

22. Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein beschichtetes Substrat gemäss Anspruch 21 bildmässig belichtet und die unbelichteten Anteile danach mit einem Lösungsmittel entfernt.

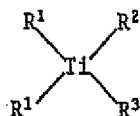
23. Verwendung von Titanocenen der Formel I gemäss Anspruch 1 als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von nicht flüchtigen, monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindung.

24. Flüssiges Photoinitiatorengemisch, enthaltend einen Photoinitiator aus der Klasse der Benzilketale, 4-Aroyl-1,3-dioxolane, ein Dialkoxyacetophenone, α -Hydroxyacetophenone, α -Aminoacetophenone oder Mischungen hiervon, und ein Titanocen der Formel I gemäss Anspruch 1.

25. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 19 zur Herstellung von Lacken, Druckfarben, Druckplatten, Resistmaterialien sowie als Bildaufzeichnungsmaterial.

Patentsprüche für die folgenden Vertragsstaaten AT, ES

1. Verfahren zur Herstellung von Titanocenen der Formel I

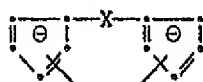


(I),

5

worin beide R^1 unabhängig voneinander gegebenenfalls durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, Chlor, Phenyl oder Cyclohexyl substituiertes Cyclopentadienyl^e oder beide R^1 zusammen einen substituierten Rest der Formel II bedeuten,

10



(II)

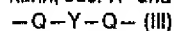
15

worin $X (CH_2)_n$ mit $n = 1, 2$ oder 3 , gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes Alkyliden mit 2 bis 12 C-Atomen oder Cycloalkyliden mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen bedeutet,

R^2 einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in mindestens einer der beiden ortho-Stellungen zur Metallkohlenstoffbindung durch F, CF_3 , C_2F_5 , CF_2Cl oder CF_3CH_3 substituiert ist, und ausserdem durch eine oder mehrere der Gruppen Halogen, C_1 - C_{12} -Alkyl, C - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_{10} -Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl mit bis zu 12 C-Atomen oder durch eine primäre, sekundäre oder tertiäre Amino- oder Aminoalkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen oder eine quartäre Ammonium- oder Ammoniumalkylgruppe mit bis zu 30 C-Atomen substituiert sein kann, oder, wenn R^2 einen durch F substituierten aromatischen Ring bedeutet, dieser durch mindestens einen gegebenenfalls veretherierten oder veresterten Polyoxaalkylenrest substituiert sein kann, wobei dieser Rest entweder direkt oder über eine Brückengruppe an den aromatischen Ring gebunden sein kann, oder R^2 und R^3 zusammen einen Rest der Formel III bedeuten,

20

25



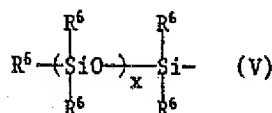
in dem Q einen carbocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in 2-Stellung zur Y-Gruppe an das Titanatom gebunden ist und in 3-Stellung durch Fluor substituiert ist, Y Methylen, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C_2 - C_{12} -Alkyliden, C_5 - C_7 -Cycloalkyliden, eine Gruppe $-NR^6$, $-O$, $-S$, $-SO$, $-SO_2$, $-CO$, $-SiR^6_2$ oder $-SnR^6_2$ bedeutet und R^6 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl bedeutet, und die Reste R^6 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl sind,

30

35

R^3 eine der für R^2 gegebenen Bedeutungen hat oder C_2 - C_{12} -Alkyl, unsubstituiertes oder im Phenylrest durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenylalkyl mit 2-5 C-Atomen im Alkinrest oder eine Gruppe $-SiR^6_3$, $-SnR^6_3$, $-N_3$ oder $-CN$ bedeutet, oder R^3 zusätzlich Halogen, $-NCO$ oder $-NCS$ ist, wenn R^2 einen durch $-CF_3$, $-C_2F_5$, CF_2Cl oder CF_3CH_3 substituierten aromatischen Ring darstellt, wobei die Titanocene dadurch gekennzeichnet sind, dass mindestens ein R^1 durch mindestens eine Gruppe der Formeln IV oder V

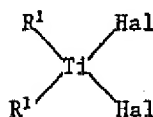
40



45

substituiert ist, worin Z für Si oder Ge steht, x 1, 2 oder 3 bedeutet, und jedes R^6 unabhängig lineares oder verzweigtes C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Phenyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy oder C_1 - C_{18} -Alkoxymethyl darstellt, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel VI

50



(VI)

55

worin Hal für Halogen, besonders Chlor, steht, entweder mit ein Mol LiR^2 oder LiR^3 und danach mit ein Mol LiR^3 bzw. LiR^2 umgesetzt, oder mit 2 Mol LiR^2 umgesetzt.

60

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I ein R^1 ein unsubstituiertes Cyclopentadienyl ist und das andere R^1 bis zu 3 Substituenten enthält, oder jedes R^1 substituiertes Cyclopentadienyl ist, wobei mindestens 1 Substituent der Formel IV oder V entspricht.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass x für 1 und Z für Si steht.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^6 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl,

65

C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl ist.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel IV ein R⁶ C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl und die anderen beiden R⁶ Methyl sind.

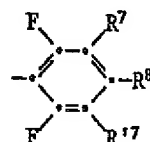
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe der Formel IV Trimethylsilyl ist.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein R¹ ein durch die Gruppen der Formeln IV oder V substituiertes Cyclopentadienylanion ist und das andere R¹ die gleiche Bedeutung hat, oder in Cyclopentadienyl- oder Methylcyclopentadienylanion ist.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ in Formel I gleich sind und einen 6-gliedrigen carbocyclischen oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen aromatischen Ring bedeuten, der in einer oder beiden Orthostellungen zur Metallkohlenstoffbindung durch F oder in einer Orthostellung durch CF₃, C₂F₅, CF₂Cl oder CF₂CH₃ substituiert ist und weitere wie in Anspruch 1 definierte Substituenten enthalten kann.

9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ 2,6-Difluorphen-1-yl bedeuten, das 1 bis 3 wie in Anspruch 1 definierte Substituenten enthalten kann.

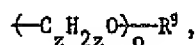
10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ einen Rest der Formel



bedeuten, worin R⁷, R^{7'} und R⁸ unabhängig voneinander H, F, Cl oder Br bedeuten, oder R⁷ und R^{7'} unabhängig voneinander je H, F, Cl oder Br bedeuten und R⁸ eine primäre, sekundäre oder tertiäre Amino- oder Aminoalkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen oder eine quartäre Ammonium- oder Ammoniumalkylgruppe mit bis zu 30 C-Atomen ist, oder R⁸ ein gegebenenfalls veresterter oder veretherter Polyoxaalkylenrest ist, der direkt oder über eine Brückengruppe an den Phenylring gebunden ist.

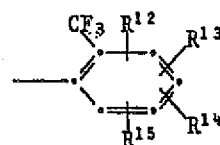
11. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² mindestens eine gegebenenfalls veretherter oder veresterter Polyoxaalkylenrest enthält, der direkt oder über eine Brückengruppe an den Arylrest gebunden ist.

12. Verfahren gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyoxaalkylenrest der Formel



entspricht, worin z eine Zahl von 2-6, o eine Zahl von 1 bis 20 und R⁹ H oder C₁-C₁₈-Alkyl darstellen.

13. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² einen Rest der Formel



bedeutet, worin R¹², R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, -CF₃, Brom, Chlor oder Fluor bedeuten und R³ die Bedeutung von R² hat oder für Halogen oder -N₃, -CN, -NCO oder -NCS steht.

14. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass R¹², R¹³ und R¹⁴ Wasserstoff sind, R¹⁵ in Orthostellung zur Metall-Bindung steht und Fluor oder Wasserstoff bedeutet.

15. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass R³ für F, Cl, Br, N₃, CN, NCO oder NCS steht.

16. Durch Strahlung polymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend (a) mindestens eine nichtflüchtige, monomere, oligomere oder polymere Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und (b) mindestens ein Titanocen der Formel I nach Anspruch 1 als Photoinitiator.

17. Zusammensetzung gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein weiterer Photoinitiator (c) enthalten ist.

18. Zusammensetzung gemäss Anspruch 17, enthaltend als Komponente (c) ein Benzilketol, ein 4-Aroyl-1,3-dioxolan, ein Dialkoxyacetophenon, ein α-Hydroxy- oder α-Aminoacetophenon oder Mischungen davon.

19. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 16 oder 17 beschichtet ist.

20. Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein beschichtetes Substrat gemäss Anspruch 19 bildmässig belichtet und die unbelichteten Anteile danach mit einem Lösungsmittel entfernt.

21. Verwendung von Titanocenen der Formel I gemäss Anspruch 1 als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von nicht flüchtigen, monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindung.

22. Flüssiges Photoinitiatorengemisch, enthaltend einen Photoinitiator aus der Klasse der Benzilketale, 4-Aroyl-1,3-dioxolane, ein Dialkoxyacetophenone, α -Hydroxyacetophenone, α -Aminoacetophenone oder Mischungen hiervon, und ein Titanocen der Formel I gemäss Anspruch 1.

23. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 17 zur Herstellung von Lacken, Druckfarben, Druckplatten, Resistmaterialien sowie als Bildaufzeichnungsmaterial.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65